

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑩日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭53—86035

⑫Int. Cl.³ 識別記号 ⑬日本分類 庁内整理番号 ⑭公開 昭和53年(1978)7月29日
 A 01 N 9/22 30 F 371.221 6516—49 発明の数 2
 C 07 D 209/94 30 F 91 6712—49 審査請求 有
 C 07 D 491/18 // 16 E 62 6736—44
 (C 07 D 491/18 16 E 331 7242—44
 C 07 D 307/00) (全 7 頁)

⑮非医療用殺菌剤およびその製造法

⑯特 願 昭52—150941
 ⑰出 願 昭50(1975)1月31日
 特 願 昭50—13872の分割
 ⑱発 明 者 加藤寿郎
 茨木市桑田町2番1号
 同 亀田信行

宝塚市売布2丁目14番7号
 ⑲発 明 者 久田芳夫
 川西市大和西3丁目26の1
 同 藤浪暉
 宝塚市梅野町3番10号
 ⑳出 願 人 住友化学工業株式会社
 大阪市東区北浜5丁目15番地
 ㉑代 理 人 弁理士 木村勝哉 外1名

ラ

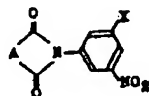
明 細 書

1. 発明の名称

非医療用殺菌剤およびその製造法

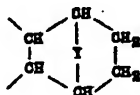
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



〔式中、Xはハロゲン原子、Aは次の一般式

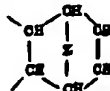
式



〔式中、Yは酸素原子あるいはメチレン基を表わす。〕

で示されるシクロヘキサレン基または次の

一般式



(式中、Zは酸素原子あるいはメチレン基を表わす。)

で示されるシクロヘキサレン基あるいはメチリデンエチレン基を表わす。)

で示されるノ—(3—ニトロ—5—ハロゲンフェニル)ピロリジン—2,3—ジオキシド誘導体を有効成分として含有することを特徴とする非医療用殺菌剤。

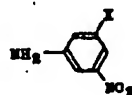
(2) 一般式



〔式中、Aは特許請求の範囲第1項に記載と同じ意味を有する。〕

で示される二塩基酸またはその無水物と一般式

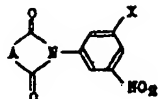
式



〔式中、Xは特許請求の範囲第1項に記載

と同じ意味を有する。)

で示されるアニリン類とを脱水縮合させて、
一般式



(式中、AおよびXは前述と同じ意味を有する。)

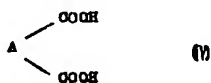
で示されるノ-(3-ニトロ-5-ハロゲンフェニル)ピロリジン-2,5-ジオン誘導体を得ることを特徴とする非医療殺菌剤の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なノ-(3-ニトロ-5-ハロゲンフェニル)ピロリジン-2,5-ジオン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする非医療用殺菌剤およびその製造法に関するものである。

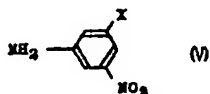
すなわち、本発明は(1)次の一般式(I)

で示されるノ-(3-ニトロ-5-ハロゲンフェニル)ピロリジン-2,5-ジオン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする非医療用殺菌剤および(2)次の一般式(II)



(式中、Aは前述と同じ意味を有する。)

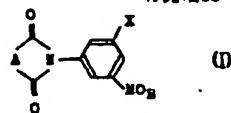
で示される二塩基酸またはその無水物と一般式(V)



(式中、Xは前述と同じ意味を有する。)

で示されるアニリン類とを脱水縮合させて、一般式(I)

特開昭53-86035(2)



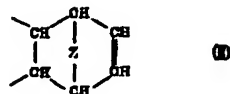
(式中、Xはハロゲン原子、Aは次の一般式

(II)



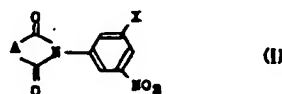
(式中、Yは酸素原子あるいはメチレン基を表わす。)

で示されるシクロヘキシレン基または次の一般式(III)



(式中、Zは酸素原子あるいはメチレン基を表わす。)

で示されるシクロヘキセニレン基あるいはメチリデンエチレン基を表わす。)



(式中、AおよびXは前述と同じ意味を有する。)

で示されるノ-(3-ニトロ-5-ハロゲンフェニル)ピロリジン-2,5-ジオン誘導体を得ることを特徴とする非医療用殺菌剤の製造法である。

ノ-フェニルピロリジン-2,5-ジオン誘導体のうちノ-(3,5-ジハロゲンフェニル)ピロリジン-2,5-ジオン誘導体が特異的な殺菌作用を有することは、本発明者らによる特公開 47-13433 号公報により公知となっているが、その後の詳細な検討により、これらの化合物はマメ科、ウリ科およびナス科の植物に高濃度で散布した場合、しばしば葉斑を生じたり、生育抑制作用を示したりすることが明らかとな

った。したがって同系統化合物の使用場面および使用時期が限定されるという欠点があった。かかる観点より、本発明者らは各種植物に被害を示さないで作物の病害防除に卓効した効果を有する化合物の探索に鋭意努力した。その結果、本発明化合物が上記化合物類の、 γ 、 δ -位のハロゲン原子の一方をニトロ基で置き換えたものであるが、病害防除効果は全く変わらず、植物に対する被害が全く認められないという驚くべき性質を有することが判明した。本発明化合物は全て新規合成化合物であり、その病害防除効果がきわめて優れ、しかも作物に対し全く害作用を示さない事実は過去の知見から全く予想されなかったことであり、またその効果は農業上きわめて有用であることは言うまでもない。さて、本発明化合物の病害防除効果についてさらに詳しくは稲のいもち病、紋枯病、こま葉枯病、はか菌病、小粒菌核病、各種ソメイ豆の菌核病、うどんこ病、灰色かび病、炭そ病、輪紋病、疫病、黒斑病、葉かび病、立枯病、苗立枯病、養

菌病、半身萎凋病、つる割病、つる枯病、白絹病、べと病、さび病、果樹類のうどんこ病、モニリア病、斑点落葉病、黒斑病、黒星病、そうか病、黒点病、灰星病など各種作物の広範囲の病害に卓効した防除効果を有する。また、本発明化合物は植物の根から容易に吸収され、土壌に薬剤を処理しても植物体の地上部に生ずる病害を防除できる利点を有している。さらに本発明化合物は植物の組織内部に容易に浸透する特性をもち、植物病原菌が組織内部に深く侵入した場合でも本発明化合物によって容易にこれらを防除できることは言うまでもない。

一方、本発明化合物をイネ、キャブツリ、ダイコン、トマト、ヘタサイ、インゲン、エンドウ、ナス、ピーマン、アズキ、タバコ、ソラマメ、メロンなど広範囲の作物に散布しても、何ら害作用は認められず、本発明化合物は各種作物に被害を全く示さないと言って良い。

以上の事実は本発明化合物が農薬作物の殺菌剤としてきわめてすぐれた性質を有する薬剤

であることを示している。

本発明の(1)は前述した新知見に基づいて完成されたもので、一般式(I)で示されるノ-(γ -ニトロ- γ -ハロゲノフェニル)ピロリジン-2,5-ジオン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする非限用殺菌剤である。

本発明の(2)はその製造法に関するものであり、本発明の(1)においては、一般に一般式(I)で示される二塩基酸またはその無水物と当量の一般式(II)で示されるアニリン類とを無溶媒で、あるいは適当な溶媒たとえばトルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、シメン、クロルベンゼン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等、好ましくはキシレンの存在下に加熱すれば脱水環化が起り目的物が得られる。反応温度が150℃以下では一般に反応速度が著しく低下するが、適当な塩基性触媒たとえば酢酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ピリジン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ピコリン、N-メ

チルセルホタン等、好ましくはトリエチルアミンを加すれば少なくとも110℃以上では容易に反応が進む。さらに低温下で反応を行なわせる必要がある場合には、一般式(II)で示される二塩基酸の無水物と一般式(II)で示されるアニリン類とを適当な溶媒、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、ローヘキサン、イソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、クロルベンゼン、ジクロリン、好ましくはトルエン中で反応させ、中間体である二塩基酸のモノアニリド誘導体を生成させ、これに適当な脱水剤たとえば無水酢酸、チオニルクロリド、アセチルクロリド、三塩化リン等好ましくは無水酢酸を作用させれば、110℃以下でも容易に脱水環化が進み目的物を収率よく得ることができる。

以下合成の実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが本発明化合物の出発原料の種類、反応条件はこれらのみに限定されることなく、広い範囲で変更が可能であることはいうまでもない。

実施例 / 製造法の一般操作法


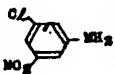
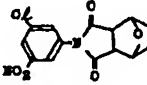

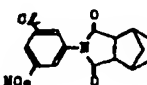

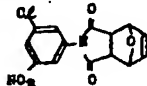

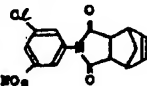

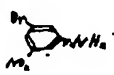
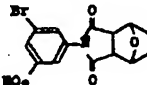
a) 3, 6-エンドメチレンシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸 9.2g と 3-クロロ-5-ニトロアニリン 8.6g とを 50 ml ナスフラスコに仕込み / 5 分間 200~250 °C に加熱した。冷後、反応マスをエタノール-トルエン混合液より再結晶して、N-(3-クロロ-5-ニトロフェニル)-3, 6-エンドメチレンシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシイミド 13.4g を得た。
mp 188.3~191.0 °C

b) 3, 6-エンドオキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸 9.3g, 3-クロロ-5-ニトロアニリン 8.6g, トリエチルアミン 0.1g と 5% キシレン 100ml を水分離器を付した 200ml 4 ロフラスコに仕込み 5 時間攪拌還流させた。反応終了後、減圧下にキシレンを留去し、得られた残渣をエタノール-トルエン混合液より再結晶して、N-(3-クロロ-5-ニトロフェニル)-3, 6-エンドオキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシイミド 14.3g を得た。mp 131.0~132.0 °C

c) 無水 3, 6-エンドオキシ-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 8.4g, 3-クロロ-5-ニトロアニリン 8.6g と 5% トルエン 100ml を 200ml 4 ロフラスコに仕込み、2 時間 50~60 °C で攪拌した。析出した上記ジカルボン酸のモノアミド体を伊集し乾燥した後、100ml 4 ロフラスコに無水酢酸 7.5ml, 酢酸ナトリウム 0.5g と共に仕込み、1 時間 70~80 °C で攪拌した。後反応液を大量の水にあげ、析出した結晶を伊集し、減圧下に乾燥させた。粗結晶をエタノール-トルエンより再結晶して、N-(3-クロロ-5-ニトロフェニル)-3, 6-エンドオキシ-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシイミド 11.5g を得た。mp 144.0~144.5 °C。
上記製造法に従って合成し得られた結果を

第 1 表に示す。ただし化合物番号 2 と 5 は a) の方法、化合物番号 1 と 3 は b) の方法、化合物番号 3 は c) の方法で合成した。

第 1 表

ジカルボン酸類	アニリン類	化 学 式	得られたイミド誘導体				元素分析値(%)			
			化 学 結 晶 式	収 率 (%)	融 点 ℃		C	H	N	Cl
		1		88	131.0~132.0		計 52.10 実 52.02	3.44 3.40	8.68 8.58	10.98 10.98
	.	2		83	188.5~191.0		計 56.17 実 56.26	4.09 4.00	8.74 8.73	11.05 11.14
	.	3		71	164.0~165.5		計 52.43 実 52.43	3.83 3.87	8.74 8.93	11.05 10.93
	.	4		85	181.0~182.0		計 56.52 実 56.46	3.97 3.91	8.79 8.88	11.12 11.20
		5		77	178.5~181.5		計 45.77 実 45.83	3.03 3.11	7.43 7.68	Br 21.76 21.70

このようにして得られた本発明化合物を実験に使用する際には、他成分を加えず純粋な形で使用できるし、また殺菌剤として使いやすくなるために担体と混合して使用することができ、通常の形態、たとえば粉剤、水和剤、乳剤、油剤、粒剤、錠剤、燐肥剤、エアゾール等のいずれとしても使用することができる。

さらに他の薬剤と混合して使用することができ、たとえば、カスガマイシン、0,0-ジエチル-0-ベンジルホスホロチオエート、0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)ホスホロチオエート、メチルアルソン酸、ジネブ、マラソン、ジメトエート、1,2-ビス(3-メトキシカルボニル-2-チオウレイド)ベンゼン、CAT、NAC、DOPA等と混合して使用することができ、いずれも各単剤の防除効果を減ずることはない。したがって、2種以上の病害虫または雑草の同時防除が可能であり、農薬以外の殺菌または防菌剤とも混合して使用することも可能である。

次に本殺菌剤の配合例をあげ、以上の実験を説明する。

配合例1 粉 剤

化合物(4)3部とクレータ7部とをよく粉砕混合すれば、主剤含有量3部の粉剤を得る。使用に際してはそのまゝ散布してもよく、粉衣処理してもよい。

配合例2 水和剤

化合物(3)50部、湿展剤(アルキルベンゼンスルホン酸塩系)5部および増粘剤5部をよく粉砕混合すれば、主剤含有量50部の水和剤を得る。使用に際しては水で希釈して散布してもよく、浸漬処理してもよい。

配合例3 乳 剤

化合物(3)50部、ジメチルスルホキシド20部、キシレン20部および乳化剤(ポリオキシエチレンフェニルフェノールエーテル系)10部を混合すれば、主剤含有量50部の乳剤を得る。使用に際してはそのまゝ噴霧してもよく、水で希釈して散布してもよい。

配合例4 殺菌剤

化合物(1)5部、クレ-93.5部および結合剤(ポリビニルアルコール系)1.5部をよく粉砕混合し、水で練り合せたものを造粒乾燥すれば、主剤含有量5%の殺菌剤を得る。使用に際してはそのまゝ散布する。

配合例5 複合殺菌剤

化合物(2)1.5部、0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)ホスホロチオエート2.5部およびクレ-94部をよく粉砕混合すれば主剤含有量4%の殺菌剤を得る。使用に際してはそのまゝ散布してよい。本発明化合物は前述のように、本発明者らによる特昭47-13433号公報記載のM-(3,5-ジクロロフェニル)コハク酸イミドと比較して植物病原菌に対する効果は勝るとも劣らず、かつ作物に対する害作用が著しく軽減で実用上すぐれた防除薬剤であることを以下の実施例で説明する。

実施例2 福モンガレ病防除効果-1

7cm根木鉢に栽培した福(品種:近畿33号)が草丈60cm程度に生育した時、乳剤形態の本発明化合物を水で希釈して1ポットあたり10mlずつ散布した。4時間後、寒天培地培養の本病菌(*Pellicularia sasakii*)の菌糸片(直径5mm)を福の葉鞘に接種して28℃の恒温箱に静置した。

さらに4日後、発病した病斑長を測定して、発病度を求めたところ第2表のような結果を得た。

調査基準および発病度の計算法

発病を全く認めないもの.....指数0
10mm以下病斑を認めるもの.....指数1
10~30mm病斑.....指数2
30mm以上の病斑.....指数4

$$\text{発病度}(\%) = \frac{0 \times n_1 + 1 \times n_2 + 2 \times n_3 + 4 \times n_4}{n \times 4} \times 100$$

(n = n₁ + n₂ + n₃ + n₄)

第2表

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	発病度(%)
本発明化合物 1	1000	0
2	1000	0
3	1000	0
4	1000	0
5	1000	0
対照例 M-(3,5-ジクロロフェニル)コハク酸イミド 50%水和剤	1000	0
無処理	-	100.0

実施例3 福モンガレ病防除効果-2

7cm根木鉢に栽培した福(品種:近畿33号)が草丈60cm程度に生育した時、乳剤形態の本発明化合物を水で希釈して1ポットあたり10mlずつ散布した。散布7日後、寒天培地培養の本病菌(*Pellicularia sasakii*)の菌糸片(直径5mm)を福の葉鞘に接種して28℃の恒温箱に静置した。

さらに4日後、発病した病斑長を測定して発病度を求めた。結果は第3表に示した。なお、調査基準および発病度の計算法は実施例2と同じである。

第3表

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	発病度(%)
本発明化合物 1	1000	0
2	1000	0
3	1000	0
4	1000	0
5	1000	0
対照例 M-(3,5-ジクロロフェニル)コハク酸イミド 50%水和剤	1000	5.0
対照例 M-ネオアゾジン 4.5%散剤	(1000輪希釈)	35.8
無処理	-	100.0

M.....市販殺菌剤

実施例4 インゲン菌核病防除効果

7cm根木鉢に第1本葉期になるまで栽培したインゲン(品種:大正金時)に水和剤形態の供試薬剤を1鉢10mlずつ散布した。散布1日後、寒天培地の本病菌(*Sclerotinia sclerotiorum*)

の苗木を初生葉に張りつけ接種して、20℃多湿恒温箱に入れた。3日後に発病した病斑より発病度を求めたところ第4表の結果を得た。

第4表

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	発病度 (%)
本発明化合物1	1000	0
	500	0
	250	0
	125	0
	1000	0
	500	0
	250	0
対照例 N-(3,5-ジクロロフェニル) コハク酸イミド 50%水和剤	1000	0
	500	0
	250	2.5
	125	10.0
無処理	-	100.0

実施例3 作物に対する薬試験

供試作物および品種

キュウリ（久留米農会E型）、トマト（世界一）
インゲン（大正金時）、ダイズ（奥原早生枝豆）
ナス（千両ナス）、タバコ（ブライトイエロー）

接種概要

播種 キュウリ、インゲン、ダイズ

移植 トマト、ナス、タバコ

試験方法

播種および移植した鉢植えの植物が供試できるまで生育した時、水和剤形態の供試薬剤を1鉢50ccずつ散布した。散布後、ビニールハウスで栽培を続けて20日後に葉害の有無および程度を観察した。

葉害程度の基準

程度

- 異状なし
- ± 原因不明の軽い異状がわずかにある。
- +
- ++ 葉の1/4以下に葉害による異状がある。
- +++ 1/4~1/2に
- ++++ 1/2以上に
- +++++ 葉全体に

第5表

供試薬剤	有効成分量 (ppm)	葉害の程度					
		キュウリ	トマト	インゲン	ダイズ	ナス	タバコ
本発明化合物1	2000	-	-	±	±	-	-
	1000	-	-	-	-	-	±
	500	-	-	-	-	-	-
	250	-	-	-	-	-	-
	2000	±	-	-	-	-	-
	1000	-	-	-	-	-	-
	500	-	-	-	-	-	-
	250	-	-	-	-	-	-
対照例 N-(3,5-ジクロロフェニル) コハク酸イミド 50%水和剤	2000	+++	+++	+++	+++	+++	+++
	1000	+++	+++	+++	+++	+++	+++
	500	++	±	++	++	++	++
	250	±	-	+	+	+	++
無処理	-	-	-	-	-	-	-

NONMEDICAL FUNGICIDES AND PROCESS FOR THEIR PREPARATION

Patent Number: JP53086035
Publication date: 1978-07-29
Inventor(s): KATO TOSHIRO; others: 03
Applicant(s):: SUMITOMO CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP53086035
Application Number: JP19770150941 19771214
Priority Number(s):
IPC Classification: A01N9/22 ; C07D209/94 ; C07D491/18
EC Classification:
Equivalents: JP54002257B, JP970280C

Abstract

PURPOSE: 1-(3-Nitro-5-halogenophenyl)pyrrolidine-2,5-dione derivs. I(X is halogen; A is II, III or methyldieneethylene; Y is O or methylene; Z is O or methylene).

Data supplied from the esp@cenet database - I2